

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-164345

(43)Date of publication of application : 07.06.2002

(51)Int.Cl. H01L 21/316  
C23C 16/40  
H01L 21/31

(21)Application number : 2000-361899

(71)Applicant : TOKYO ELECTRON LTD  
TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 28.11.2000

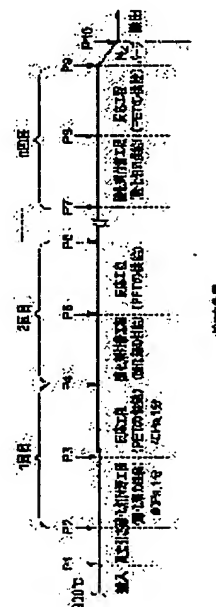
(72)Inventor : INUMIYA SEIJI  
TSUNASHIMA YOSHITAKA  
MOROZUMI YUUICHIRO  
SAI TOKIN  
HASEBE KAZUhide

## (54) METHOD OF DEPOSITING FILM

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method of depositing film for precisely forming a tantalum oxidation film having a small thickness that has very high in-plane uniformity of the thickness, very small surface roughness, and moreover satisfactory electrical properties.

**SOLUTION:** In the method of depositing film for forming the tantalum oxidation film on a surface of a treated body W in a treatment chamber 20 using raw material gas and oxidizer gas, an oxidizer applying step, in which the oxidizer gas is applied to a surface of the treated body, and a reaction step, in which the raw material gas is caused to act upon the applied oxidizer gas, so as to form the tantalum oxidation film, are repeated in this order for two or more times. As a result, a tantalum oxidation film with a small thickness that has very high in-plane uniformity of thickness can be formed precisely, with very small surface roughness, and moreover with satisfactory electrical characteristics, even at low temperatures.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.11.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3437830

[Date of registration] 06.06.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] In the membrane formation approach which uses material gas and oxidizer gas for the front face of the processed object in a processing container, and forms the tantalic acid-ized film in it The membrane formation approach characterized by repeating the oxidizer adhesion process of making said oxidizer gas adhering to the front face of said processed object, and the reaction process which said material gas is made to act to said oxidizer gas to which it adhered, and forms the tantalic acid-ized film two or more times, and performing it in this sequence.

[Claim 2] The membrane formation approach according to claim 1 characterized by performing the gas exclusion process for eliminating the oxidizer gas or material gas introduced into said processing container at the last process between said oxidizer adhesion processes and said reaction processes out of the gaseous phase in said processing container.

[Claim 3] Said gas exclusion process is the membrane formation approach according to claim 2 characterized by consisting of inert gas purge operation for flueing which carries out vacuum suction, introducing inert gas into the vacuum suction actuation for flueing which carries out vacuum suction of the inside of said processing container, suspending supply of the gas into said processing container, or/and said processing container.

[Claim 4] Said oxidizer adhesion process and said reaction process are the membrane formation approach according to claim 1 characterized by carrying out under the same pressure substantially.

[Claim 5] Said oxidizer adhesion process, said gas exclusion process, and said reaction process are the membrane formation approach according to claim 2 characterized by carrying out under the same pressure substantially.

[Claim 6] Said reaction process is the membrane formation approach according to claim 1 to 5 that said material gas is characterized by performing surface reaction in a temperature requirement which reacts as a subject.

[Claim 7] Said temperature requirement is the membrane formation approach according to claim 6 characterized by being within the limits of 150-400 degrees C.

[Claim 8] Said oxidizer gas is H<sub>2</sub> O, H<sub>2</sub> O<sub>2</sub>, and O<sub>3</sub>. The membrane formation approach according to claim 1 to 7 characterized by being any one.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the membrane formation approach for making the tantalic acid-ized film deposit.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although it carries out by repeating membrane formation processing and pattern etching processing to a semi-conductor wafer and a desired device is generally manufactured in order to manufacture a semiconductor device inside -- a membrane formation technique -- a semiconductor device -- densification -- and -- being integrated highly -- following -- the specification -- That is, the design rule is severe every year, for example, the further thin film-ization is required also from a very thin oxide film etc. like the insulator layer of the capacitor in a device, or gate dielectric film, and still higher insulation is demanded of this and coincidence.

[0003] As these insulator layers, although silicon oxide, the silicon nitride film, etc. can be used, if it is in recently, it is in the inclination for a metal oxide film (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), for example, the tantalic acid-ized film etc., to be used, as an ingredient with a more good insulating property. Even if this metal oxide film is thin, it can demonstrate reliable insulation. If it explains taking the case of the case where the tantalic acid-ized film is formed in order to form this metal oxide film for example The pentaethoxy tantalum which is the metal alkoxide of a tantalum as a raw material for membrane formation (Ta<sub>5</sub>(OC two H<sub>5</sub>)) Evaporate with evaporation equipment (it is also hereafter called PET), supply this, and a semi-conductor wafer is maintained in process temperature of about 410 degrees C. The laminating of the tantalic acid-ized film (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) is carried out by CVD (Chemical Vapor Deposition) under a vacuum ambient atmosphere.

[0004] An example of the capacitor structure when using this tantalic acid-ized film for gate dielectric film etc. is made as [ show / in drawing 9 ]. namely, -- for example, the source 2 and a drain 4 form in the front face of the semi-conductor wafer W which consists of a silicon substrate etc. -- having -- \*\*\*\* -- the front face between this source 2 and drain 4 -- SiO<sub>2</sub> or the interface film 6 which consists of mixture of SiON or both -- minding -- Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> The becoming tantalic acid-ized film 8 is formed as gate dielectric film. And on this tantalic acid-ized film 8, the laminating of the gate electrode 12 which is a barrier metal layer for preventing a chemical reaction with a gate electrode and which consists of aluminum (aluminum) or W (tungsten), for example through the TiN film 10 is carried out, and a capacitor is constituted. The interface film 6 of the substrate of the above-mentioned tantalic acid-ized film 8 is indispensable film in order to aim at adjustment with a lower layer silicon side from the need of holding down the interface-state-density consistency of this tantalic acid-ized film 8 within the limits of predetermined.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By the way, since the design rule became severer as mentioned above, the thickness of the tantalic acid-ized film 8 formed on the above-mentioned interface film 6 is very thin with about at most 100A. Although the membrane formation rate of this tantalic acid-ized film is a high membrane formation rate of 1500A / min extent when for example, membrane formation temperature is the CVD membrane formation which is about 600 degrees C In order to deposit the tantalic acid-ized film 8 of about 100A of thickness with a sufficient precision as mentioned above, CVD membrane formation temperature is dropped on about 410-degree C low temperature, a membrane formation rate is made low, and the attempt which deposits the tantalic acid-ized film of about 100A thickness with a sufficient precision is performed.

[0006] However, although a membrane formation rate will fall corresponding to it and thickness control nature will improve if the relation between the membrane formation rate of the tantalic acid-ized film and an

incubation time has the relation which conflicts as shown in drawing 10, for example, membrane formation temperature is made low, an incubation time serves as an increasing inclination conversely. An incubation time points out the period which the target film does not deposit on a wafer front face at all even if it passes material gas (membrane formation gas) in the early stages of a membrane formation process here. When the membrane formation condition at this time is typically shown with reference to drawing 11, as shown in drawing 11 (A), it sets at an incubation period, and is Ta 2O<sub>5</sub> of an amorphous condition to the front face of the interface film 6 of Wafer W. It is formed after the kind 14 has distributed. And if an incubation period passes, as the film accumulates at a stretch centering on the kind 14 and it is shown in drawing 11 R> 1 (B) for the first time, the tantalic acid-ized film 8 will be formed. In the front face of the tantalic acid-ized film 8 formed at this time, since the concave convex voice of the kind 14 which carried out [ above-mentioned ] dispersion is reflected, it will become a big concave convex. Since this kind 14 of magnitude carries out proportionally [ abbreviation ] and becomes large in an incubation time, when making the tantalic acid-ized film 8 deposit at the about 410-degree C low temperature CVD, surface irregularity will become large further.

[0007] When such irregularity occurred, the part with the thick thickness of the tantalic acid-ized film 8 and the thin part occurred, at least about 100A of thickness H2 of a part with thin thickness became [ the thickness H1 of a part with thick thickness ] about 30A, consequently the electric-field concentration into a thin part with big thickness occurred, and there was a problem that far bigger leakage current than a design value will arise. Moreover, such a problem was produced not only when using the tantalic acid-ized film as gate oxide, as described above, but when for example, the tantalic acid-ized film was used as a capacitor insulator layer. When this point is explained taking the case of the capacitor of MIM (Metal InsulatorMetal) structure, it is the lower electrode with which a sign 3 consists of a ruthenium (Ru) of a capacitor in drawing 12 (A), and this lower electrode 3 is SiO<sub>2</sub>. It is formed on the becoming interlayer insulation film 5, and the lower electrode 3 is connected to the lower layer diffusion layer which is not illustrated through the plug 7 which consists of a tungsten. As structure of this lower electrode 3, there is also a thing of the structure which deposited the SiN film etc. as a reaction prevention layer, for example on doped polysilicon.

[0008] And when the tantalic acid-ized film 8 is made to deposit as a capacitor insulator layer on such a lower electrode 3 or an interlayer insulation film 5 as shown in drawing 12 (B), the membrane formation time lag on the ruthenium which is the lower electrode 3 by generating of an incubation time which was mentioned above is SiO<sub>2</sub> which is an interlayer insulation film to being a part for abbreviation zero. In a top, a membrane formation time delay will occur a maximum of 7 about minutes. For this reason, the tantalic acid-ized film 8 had grown in the shape of eye RAIDO. By this membrane formation time delay, the case where the tantalic acid-ized film became thin partially arose, and the poor insulation part 9 had occurred in the boundary parts of the lower electrode 3 and an interlayer insulation film 5 especially. In this case, as shown in drawing 12 (C), when the up electrode 11 which consists of a ruthenium was formed and an electrical potential difference was impressed between two electrodes 3 and 11, the problem that electric-field concentration will occur into the above-mentioned poor insulation part 9, and electrical characteristics will get worse was also on this.

[0009] Then, these people indicated the membrane formation approach which can form the tantalic acid-ized film of thin thickness with the high homogeneity within a field of thickness with a sufficient precision also at low temperature by previous application (application for patent 2000-080904), in order to solve the above-mentioned trouble. He makes an oxidizer adhere to the front face of a semi-conductor wafer beforehand in advance of CVD membrane formation of the tantalic acid-ized film, and is trying to form the volume phase which material gas is made to act on this and consists of thin tantalic acid-ized film by this membrane formation approach.

[0010] By the way, according to the above-mentioned membrane formation approach, although the thickness homogeneity of the tantalic acid-ized film is fully improvable, surface roughness (roughness) is a little large, the inadequate part is discovered by subsequent examination about electrical characteristics, and it became clear that the above-mentioned membrane formation approach is not enough. This invention is originated paying attention to the above troubles that this should be solved effectively. The purpose of this invention has the very high homogeneity within a field of thickness also at low temperature, surface roughness is very small, and it is in offering the membrane formation approach that moreover electrical characteristics can form the tantalic acid-ized film of good thin thickness with a sufficient precision.

[0011]

[Means for Solving the Problem] this invention person etc. results in this invention by acquiring the knowledge that the ideal tantalic acid-ized film can be formed by repeating not the CVD membrane

formation accompanied by surface reaction and gaseous phase reaction but the MLD (MLD: Molecular Layer Deposition) membrane formation which makes surface reaction a subject by dropping process temperature, and performing it, as a result of inquiring wholeheartedly about the membrane formation approach of the tantalum acid-ized film. Namely, invention specified to claim 1 is set to the membrane formation approach which uses material gas and oxidizer gas for the front face of the processed object in a processing container, and forms the tantalum acid-ized film in it. The oxidizer adhesion process of making said oxidizer gas adhering to the front face of said processed object, and the reaction process which said material gas is made to act to said oxidizer gas to which it adhered, and forms the tantalum acid-ized film are repeated two or more times, and it is made to perform it in this sequence.

[0012] the reaction which controlled gaseous phase reaction and made surface reaction the subject by this is produced -- making -- the very thin film of a molecular level -- much more -- every -- since it was made to make the whole tantalum acid-ized film deposit by continued and forming in two or more layers, the homogeneity within a field of thickness is very high, surface roughness is very small, and, moreover, electrical characteristics become possible [ forming the tantalum acid-ized film of good thin thickness with a sufficient precision ]. It may be made to perform the gas exclusion process for eliminating the oxidizer gas or material gas introduced into said processing container at the last process between said oxidizer adhesion processes and said reaction processes out of the gaseous phase in said processing container so that it may specify to claim 2 in this case. According to this, since it is made to perform a gas exclusion process between an oxidizer adhesion process and a reaction process, membrane formation which could eliminate the oxidizer gas which piles up into the gaseous phase in a processing container, or material gas to abbreviation authenticity, therefore controlled generating of gaseous phase reaction to abbreviation authenticity, and made surface reaction the subject can be performed.

[0013] In this case, said gas exclusion process consists of inert gas purge operation for flueing which carries out vacuum suction, introducing inert gas into the vacuum suction actuation for flueing which carries out vacuum suction of the inside of said processing container, suspending supply of the gas into said processing container, or/and said processing container so that it may specify to claim 3. Moreover, it may be made to perform said oxidizer adhesion process and said reaction process under the same pressure substantially so that it may specify, for example to claim 4. According to this, since you do not need to make it go up and down the pressure in a processing container, it becomes possible to raise the throughput of membrane formation processing.

[0014] Moreover, similarly, it may be made to perform said oxidizer adhesion process, said gas exclusion process, and said reaction process under the same pressure substantially so that it may specify to claim 5. Also in this case, since you do not need to make it go up and down the pressure in a processing container, it becomes possible to raise the throughput of membrane formation processing further. Moreover, said reaction process is performed in a temperature requirement where said material gas reacts considering surface reaction as a subject so that it may specify to claim 6.

[0015] As specified to claim 7, said temperature requirement is within the limits of 150-400 degrees C. Moreover, said oxidizer gas is H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and O<sub>3</sub> so that it may specify, for example to claim 8. It is any one.

[0016]

[Embodiment of the Invention] Below, one example of the membrane formation approach concerning this invention is explained in full detail based on an accompanying drawing. The block diagram showing the membrane formation equipment with which drawing 1 enforces this invention approach, the timing diagram drawing 2 indicates the flow of the 1st example of this invention approach to be, and drawing 3 are the mimetic diagrams showing the membrane formation condition in this invention approach. As shown in drawing 1, this membrane formation equipment 18 has the processing container 20 made from the quartz of the shape of a cylinder object of owner head lining, the lower limit section of this processing container 20 is opened wide, opening 22 is formed, and the flange 24 for junction is formed in this periphery. This processing container 20 is covered with the heat insulator 28 of the shape of a cylinder object which arranged the heating heater 26 inside as a heating means, and forms the heating furnace.

[0017] The material gas installation nozzle 30 for introducing material gas into the lower side attachment wall of the processing container 20 (material gas supply means), The oxidizer installation nozzle (oxidizer supply means) 32 for introducing oxidizer gas, and N<sub>2</sub> While the gas installation nozzle 34 makes it penetrate, respectively and is prepared Each of these nozzles 30, 32, and 34 have extended to the head-lining section in accordance with the side attachment wall of the processing container 20, and they are spouted, carrying out control of flow of each gas, more nearly respectively than the head-lining section. In the 1st

example of this invention approach, H<sub>2</sub>O (steam) is used as an oxidizer, using PET (pentaethoxy tantalum: Ta<sub>5</sub>(OC two H<sub>5</sub>)) as material gas (membrane formation gas). Here, since Above PET is a liquid in ordinary temperature, it is made to evaporate with a carburetor (not shown) and is introduced into the processing container 20 in the state of gas. Furthermore, in order to discharge the ambient atmosphere in the processing container 20, the exhaust port 36 of the diameter of macrostomia is comparatively formed in the lower side attachment wall of the processing container 20, and in this exhaust port 36, the exhaust air system which interposed the exhaust air pump and which is not illustrated is connected to it.

[0018] The outermost periphery of the flange 24 of this processing container 20 is supported with the base plate 38 made from stainless steel, and holds the whole processing container 20. And closing motion of the product made from a quartz or the cap section 42 made from stainless steel for which rise and fall of the elevator style 40 like a boat elevator were attained is attained for the opening 22 of the lower limit section of this processing container 20. On this cap section 42, the wafer boat 44 is laid through the heat insulating mould 46 as a processed object support means made from a quartz laid in multistage in the predetermined pitch, to the inside of the processing container 20, the unload of the semi-conductor wafer W could be loaded or carried out, and it is come by rise and fall of the cap section 42.

[0019] Next, drawing 2 and drawing 3 are also referred to and explained about the 1st example of this invention approach performed using the membrane formation equipment constituted as mentioned above. First, in the unload condition of having dropped the elevator style 40, the unsettled semi-conductor wafer W is laid in multistage at a wafer boat 44, and the rise drive of the elevator style 40 is carried out. In addition, the interface film 6 as shown in these semi-conductor wafers W at a last process at drawing 9 is formed. a rise drive -- the cap section 42 -- gradually -- going up -- many -- finally this opening 22 will be closed [ sheets / about 50-100 ] by the cap section 42 in several sheets, for example, a 8 inch wafer, by carrying in to the interior the wafer boat 44 laid in multistage from the lower limit opening 22 of the processing container 20, and loading it, and the inside of the processing container 20 will be sealed (point P1 in drawing 2 ).

[0020] And vacuum suction of the inside of the processing container 20 is carried out maintaining the semi-conductor wafer W at about 300 degrees C, and it maintains (point P2)., predetermined pressure, for example, 40Pa (0.3Torr) extent. Thus, if vacuum suction of the inside of the processing container 20 is carried out to a predetermined pressure next, it will shift to an oxidizer adhesion process. Here, first, the steam of the specified quantity, for example, 100scm extent, is supplied from the oxidizer installation nozzle 32 as an oxidizer, and the process temperature of the above-mentioned 300 degrees C and the process pressure of the above-mentioned 40Pa are maintained. This steam is H<sub>2</sub>. It is O<sub>2</sub> at the combustion chamber which does not illustrate gas. It is made to generate by making it burn by gas. By supply of this steam, as shown in drawing 3 (A), the very fine steam molecule 48 will adhere [ the whole surface ] to the front face of the interface film 6 of each semi-conductor wafer W at abbreviation homogeneity (point P3). Thus, the oxidizer adhesion process of making a steam adhering in a molecular level is preferably performed 0.1 seconds to about 600 seconds about 1 minute to a point P3, for example. The amount of supply of the steam at this time is ten cc - 1000 cc (gas) extent.

[0021] Thus, if an oxidizer adhesion process is completed (point P3), supply of a steam will be suspended, next it will shift to a reaction process. At this reaction process, it is N<sub>2</sub> as inert gas. Specified quantity supply of the PET gas is carried out to a point P4, using gas as carrier gas. This amount of supply is 0.01 cc - three cc (liquid) extent. Since the steam molecule 48 has adhered to the front face of Wafer W at this time as mentioned above, the supplied PET gas contacts this steam molecule 48, even about 300-degree C low temperature is activated, a reaction is made easily, and as shown in drawing 3 (B), tantalum acid-ized film (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 50A of the 1st layer of the thickness (1A of abbreviation) of 1 molecular-level extent is formed. The reaction formula at this time is expressed as follows, and alcohol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) generates it by the reaction.

$2\text{Ta}(\text{OC two H}_5)_5 + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ta}_2\text{O}_5 + 10\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  [0022] The process conditions at this time are N<sub>2</sub> as carrier gas. The flow rate of gas is 1000scm extent, and a process pressure is the same about 40Pa as the last oxidizer adhesion process. Moreover, PET which is material gas specifically set process temperature to a temperature requirement which reacts considering surface reaction as a subject, for example, within the limits of 150-400 degrees C, and it is set as the 300 degrees C same as mentioned above as the last oxidizer adhesion process here. Since surface roughness will deteriorate so that the CVD membrane formation to which not surface reaction but gaseous phase reaction serves as a subject may occur and mention later if this process temperature becomes large exceeding 400 degrees C, it is not desirable. Moreover, if process temperature becomes lower than 150 degrees C, and PET of an evaporation condition is introduced into the

processing container 20, a reliquefaction can be carried out immediately, this evaporation condition cannot be maintained, and a reaction cannot fully be promoted. Again. A desirable temperature requirement is within the limits of 200-400 degrees C.

[0023] Moreover, since it is necessary to perform neither rising-and-falling-temperature actuation of process temperature, nor rise-and-fall actuation of a process pressure when shifting a process by setting the process temperature and the process pressure of an oxidizer adhesion process and a reaction process as the same value as mentioned above, it becomes possible to raise the part and a throughput. By performing this reaction processing 10 seconds to about 60 seconds preferably about 2 minutes, for example, abbreviation consumption \*\*\*\* of the steam molecule 48 is carried out, and tantalic acid-ized film 50A whose thickness is about 1A is formed. Thus, supply of PET will be suspended if a reaction process is completed (point P4). Next, a repeat deed ( drawing 3 (C) and drawing 3 (D)) and tantalic acid-ized film 50B of the 2nd layer or subsequent ones are made to deposit again, an oxidizer adhesion process (point P2-point P3) and a reaction process (point P3-point P4) which were mentioned above one by one in this sequence, as shown in a point P4 - a point P9.

[0024] Although the repeat of such an oxidizer adhesion process and a reaction process is depended also on n times, for example, target last, of thickness, the tantalic acid-ized film by which the laminating was carried out as a whole as a line was shown in drawing 3 (E) about several 10 times from several times is obtained. When shown in drawing 3 (E), the condition that, as for the 5 times repeat line, the tantalic acid-ized film 50A-50E of five layers was obtained in a series of above-mentioned processes is shown. Thus, target thickness will be obtained in total of the thickness of all tantalic acid-ized film. Thus, if the reaction process of the last cycle is completed (point P9), Wafer W is made to lower to predetermined handling temperature (point P10), the unload of the wafer W will be carried out and it will be made taken out from the inside of the processing container 20. Thus, by maintaining process temperature at 400 degrees C or less, repeating an oxidizer adhesion process and a reaction process two or more times, and performing them in this sequence Since it reaches to an extreme every further with a molecular level at the reaction which makes surface reaction a subject and was made to carry out the laminating of the thin tantalic acid-ized film, the tantalic acid-ized film as the whole The homogeneity within a field of thickness can be maintained highly, without thickness inclining, moreover, a controllability is good in the several angstroms - about 100A very thin tantalic acid-ized film, without making the front face produce irregularity, surface roughness can be very small and electrical characteristics can obtain the good tantalic acid-ized film.

[0025] Moreover, it does not pass over the flow rate of each gas in the 1st example of the above, process temperature, a process pressure, etc. for an example to only have been shown, and, of course, is not limited to these. For example, about a process pressure, it can both carry out in an oxidizer adhesion process and a reaction process within the limits of 1.3Pa (0.01Torr) - 665Pa (5Torr) extent. Moreover, although the steam (H<sub>2</sub>O) was used as oxidizer gas, it is not limited to this but you may make it use hydrogen peroxide solution (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) and ozone (O<sub>3</sub>) in an oxidizer adhesion process in the 1st example of the above. Moreover, in the 1st example of the above, although it is made to carry out respectively succeeding the time of carrying out by repeating an oxidizer adhesion process and a reaction process, it may be made to perform the gas exclusion process for eliminating the oxidizer gas introduced into the above-mentioned processing container 20 at the last process among both these processes, or PET gas out of the gaseous phase in the processing container 20.

[0026] Drawing 4 is a timing diagram which shows the flow of the 2nd example of such this invention approach. Drawing 2 is compared with drawing 4, and in the 2nd example shown in this drawing 4, it is made to perform a gas exclusion process between the oxidizer adhesion processes and reaction processes which are shown in drawing 2, and between a reaction process and an oxidizer adhesion process, respectively so that clearly. This gas exclusion process is performed into drawing 4 between the point P13-point P14, the point P15-point P16, the point P17-point P18, and the point P20-point P21. Moreover, the vacuum suction performed at the point P11-point P12 of initiation of membrane formation processing in this case can also be regarded as a gas exclusion process. It is for eliminating the oxidizer gas or PET gas introduced in the processing container 20 at the last process (it removes in the case of the point P11-point P12) out of a gaseous phase at this gas exclusion process. for example, at the gas exclusion process shown between the point P13-points P14 It is what eliminates the steam gas which is introduced into the processing container 20 at the oxidizer adhesion process in front of this (point P12-point P13), and remains in a gaseous phase. Moreover, the gas exclusion process shown between the point P15-points P16 eliminates the PET gas which is introduced into the processing container 20 at the reaction process in front of this (point P14-point P15), and remains in a gaseous phase.



[0027] The concrete actuation in this gas exclusion process carries out vacuum suction of the inside of this, where supply of all the gas to the processing container 20 is suspended. The inside of the processing container 20 Base \*\*, For example, the vacuum suction actuation for flueing which eliminates PET gas and a steam by decompressing to 0.4Pa (0.003Torr), It is N<sub>2</sub> in this processing container 20, carrying out vacuum suction of the inside of the processing container 20. Inert gas purge operation for flueing which eliminates PET gas and a steam can be alternatively performed by introducing inert gas, such as gas. In this case, what is necessary is just to perform a gas exclusion process a grade, for example for 1 - 2 minutes. Thus, since he is trying to eliminate the PET gas which is introduced in the processing container 20 at the process in front of this, and remains in a gaseous phase by performing a gas exclusion process, or a steam Since the gas which contributes to a membrane formation reaction does not remain in a gaseous phase when a steam or PET gas is introduced in the processing container 20 at the process just behind this It becomes possible to control very small the surface roughness of the tantalum acid-ized film which it is lost that the gaseous phase reaction constituting the cause of aggravation of surface roughness arises, therefore is finally obtained.

[0028] [ when inert gas purge operation for flueing is performed as a gas exclusion process here ] If it maintains to the same value as the pressure at the time of the oxidizer adhesion process and reaction process before and behind this process, for example, 40Pa, since it will become the same pressure value covering all processes, the pressure in the processing container 20 at this time It becomes possible for it to become unnecessary to perform pressure regulation for every process, and for the part and processing speed to quicken, and to raise a throughput. In the 2nd example shown in above-mentioned drawing 4 , although it was made to operate either the vacuum suction actuation for flueing or the inert gas purge operation for flueing at a gas exclusion process alternatively, it is not limited to this but may be made to perform these actuation of both continuously.

[0029] Drawing 5 is a timing diagram which shows the flow of the 3rd example of such this invention approach. Drawing 4 is compared with drawing 5 , in the gas exclusion process shown in drawing 4 , perform vacuum suction actuation for flueing that first half, the function of a pressure return (adjustment) is also made to have that second half in the 3rd example shown in this drawing 5 , and inert gas purge operation for flueing is performed so that clearly. Vacuum suction actuation for flueing is performed into drawing 5 between point P11-point P11-1, point P13-point P13-1, point P15-point P15-1, point P17-point P17-1, and point P20-point P20-1. Moreover, inert gas purge operation for flueing is performed between the point P11-1-point P12, the point P13-1-point P14, the point P15-1-point P16, the point P17-1-point P18, and the point P20-1-point P21. What is necessary is here, just to perform each actuation of the vacuum suction actuation for flueing, and the inert gas purge operation for flueing a grade, for example for 1 minute, respectively. Thus, in a gas exclusion process, if it is made to perform vacuum suction actuation for flueing, and inert gas purge operation for flueing continuously, since the gas which contributes to a membrane formation reaction into the gaseous phase in the processing container 20 will not exist in abbreviation completeness therefore, it becomes possible to control the surface roughness of the tantalum acid-ized film finally obtained much more very small.

[0030] Next, since carbon concentration in the film was estimated as evaluation of the surface roughness of the tantalum acid-ized film obtained by MLD membrane formation of this invention approach, and the conventional CVD membrane formation (the approach indicated by the previous application for patent 2000-80904 is included), the evaluation result is explained. Drawing 6 is a graph showing the surface roughness of each film the time (the approach indicated to the application for patent 2000-80904 is included) of temperature performing CVD membrane formation at 410 degrees C, and when temperature performs MLD membrane formation of this invention at 200 degrees C and 300 degrees C, respectively. In addition, all the formed thickness is the same thickness substantially. drawing 6 -- being shown -- a graph -- inside -- a result -- A -- and -- a result -- B -- respectively -- drawing 5 -- being shown -- this invention -- the -- three -- an example -- an approach -- membrane formation -- having carried out -- the time -- a result -- being shown -- a result -- A -- the whole -- a process -- temperature -- 200 -- degree C -- maintaining -- 100 - - a time -- having repeated -- a case -- a result -- B -- the whole -- a process -- temperature -- 300 -- degree C -- maintaining -- 50 -- a time -- having repeated -- a case -- respectively -- being shown -- \*\*\*\* . Moreover, Result C shows the case where membranes are formed by the approach indicated to previous application (application for patent 2000-80904), and process temperature is 410 degrees C. Furthermore, Result D shows the case where membranes are formed by the conventional general CVD, and process temperature is 410 degrees C.

[0031] It became clear that surface roughness was quite small and could obtain a good result rather than 2A



of C as a result of A and B showing 1.2A and 1.5A, respectively as a result of this invention approach, being based on CVD membrane formation in the case of this invention approach and being based on 4.5A of D and the approach of application at the point about \*\*\*\*\* so that clearly from this graph. In addition, in this invention approach, the growth rate of thickness in case process temperature is 200 degrees C was about 0.5A per time, and, in the case of 300 degrees C, it was about 1.0A. Moreover, drawing 7 is a graph which shows the carbon concentration in each film when performing MLD membrane formation of the time of temperature performing CVD membrane formation at 410 degrees C, and this invention. Among the graph shown in drawing 7, a property A shows the result (process temperature is 300 degrees C) when forming membranes by the approach of the 3rd example of this invention shown in drawing 5, and a property B shows the result (process temperature is 410 degrees C) when performing the conventional general CVD membrane formation.

[0032] In the property A of this invention, the value of carbon concentration has become small enough from the property B to 50A in thickness at least, and it became clear that the direction of the film planned in the use mode of the tantalic acid-ized film from now on according [ electrical characteristics ] to this invention approach was considerably excellent by this so that clearly from this graph. In addition, in each above this example, it sets at a reaction process, and is N<sub>2</sub> as carrier gas in PET gas. Although gas was used, other inert gas, for example, helium and Ne, and Ar gas may be used. Moreover, as material gas, it is not limited to PET gas, but other material gas containing a tantalum may be used.

[0033] Moreover, although each above-mentioned example explained taking the case of the case where the tantalic acid-ized film is made to deposit on the front face of a semi-conductor wafer, also when making the tantalic acid-ized film 8 deposit as a capacitor insulator layer of the capacitor of MIM structure as specifically shown also in drawing 8 as other examples, this invention approach can be applied. that is, it is shown in drawing 8 (A) -- as -- SiO<sub>2</sub> etc. -- as shown in drawing 8 (B), in case the tantalic acid-ized film 8 is formed as a capacitor insulator layer to the lower electrode 3 which was formed on the becoming interlayer insulation film 5 and which consists of a ruthenium, for example, this invention approach is used on process conditions, such as the same temperature which was mentioned above, and a pressure. Thereby, an incubation time is canceled, and an electrical property is good and, moreover, the tantalic acid-ized film 8 of equivalent thickness not only being made to deposit on the lower electrode 3 and an interlayer insulation film 5 but can obtain the tantalic acid-ized film also with very small surface roughness. Therefore, since the poor insulation part 9 (refer to drawing 12) has not occurred unlike the case where it explains in drawing 12 previously even if it deposits the up electrode 11 on this upper layer and impresses an electrical potential difference between two electrodes 3 and 11, as shown in drawing 8 (C), it becomes possible to maintain those electrical characteristics highly. In addition, although this capacitor is MIM structure, it is not limited to this, for example, can be applied also to the capacitor of MIS (Metal Insulator Semiconductor) structure.

[0034] moreover -- here -- single tubing structure -- it is -- at once -- many -- although explained taking the case of the membrane formation equipment of a batch type which can process to several semi-conductor wafers, of course, this invention is applicable also to the membrane formation equipment of the so-called single wafer processing which is not limited to this but processes membrane formation equipment and every one semi-conductor wafer of a batch type of double tubing structure Furthermore, as a processed object, it is not limited to a semi-conductor wafer, but, of course, this invention can be applied to a LCD substrate, a glass substrate, etc.

[0035]

[Effect of the Invention] As explained above, according to the membrane formation approach of this invention, the operation effectiveness which was excellent as follows can be demonstrated. according to invention specified to claims 1, 3, 5, 6, 7, and 8, the reaction which controlled gaseous phase reaction and made surface reaction the subject is produced -- making -- the very thin film of a molecular level -- much more -- every, since it was made to make the whole tantalic acid-ized film deposit by continued and forming in two or more layers The homogeneity within a field of thickness is very high, surface roughness is very small and, moreover, electrical characteristics can form the tantalic acid-ized film of good thin thickness with a sufficient precision. According to invention specified to claim 2, since it is made to perform a gas exclusion process between an oxidizer adhesion process and a reaction process, membrane formation which could eliminate the oxidizer gas which piles up into the gaseous phase in a processing container, or material gas to abbreviation authenticity, therefore controlled generating of gaseous phase reaction to abbreviation authenticity, and made surface reaction the subject can be performed. According to invention specified to claim 4, since you do not need to make it go up and down the pressure in a processing container, the throughput of membrane formation processing can be raised.

---

[Translation done.]

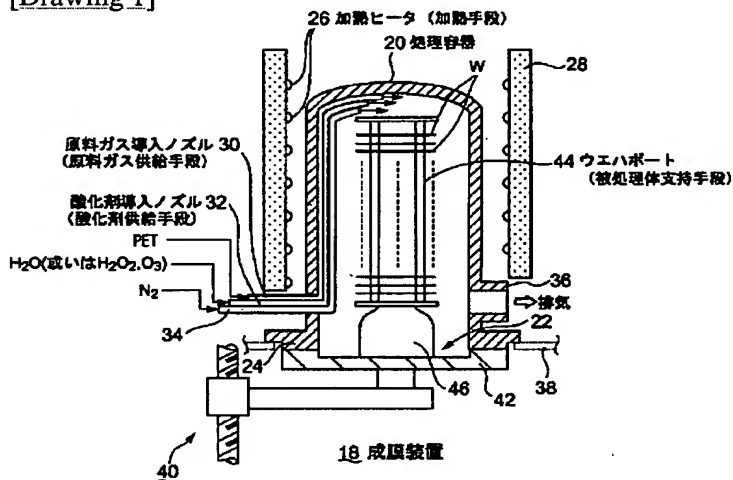
**\* NOTICES \***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

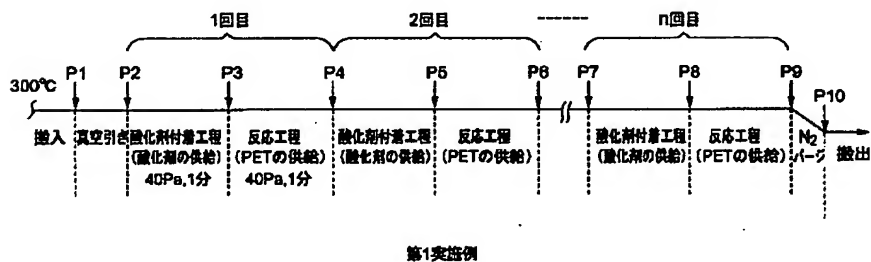
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

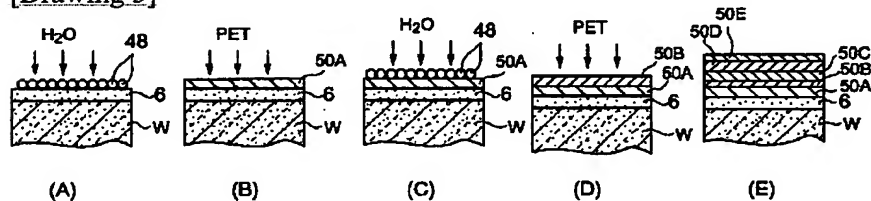
[Drawing 1]



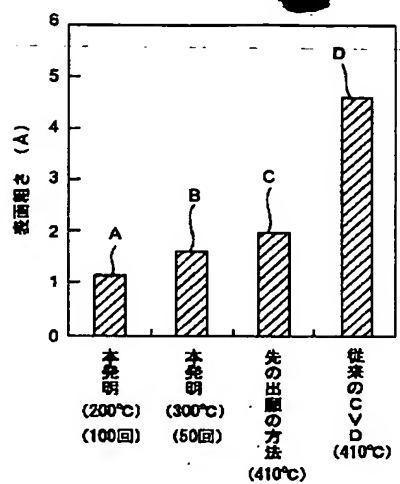
[Drawing 2]



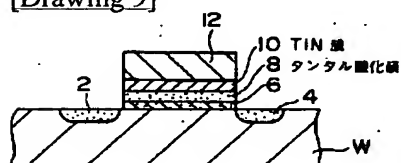
[Drawing 3]



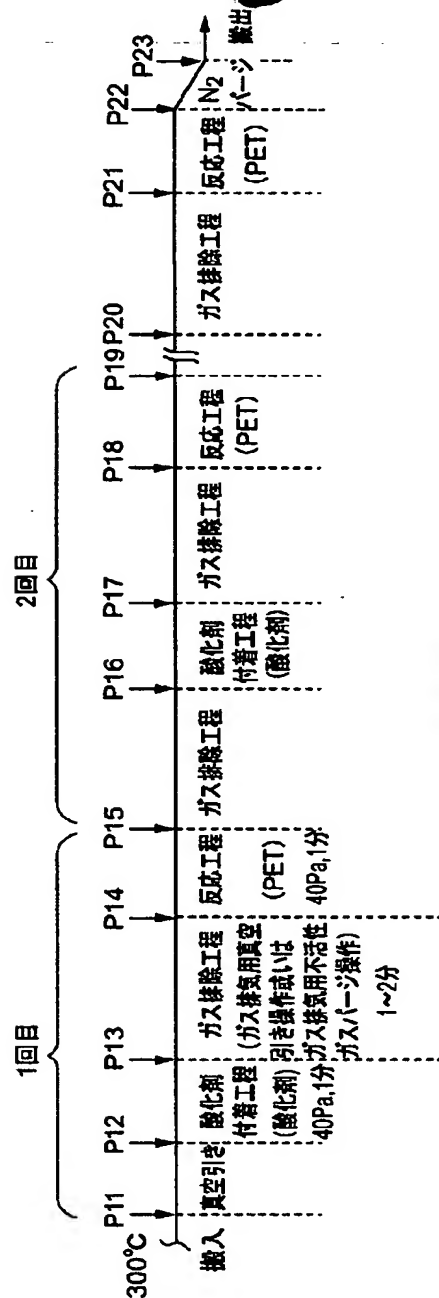
[Drawing 6]



[Drawing 9]

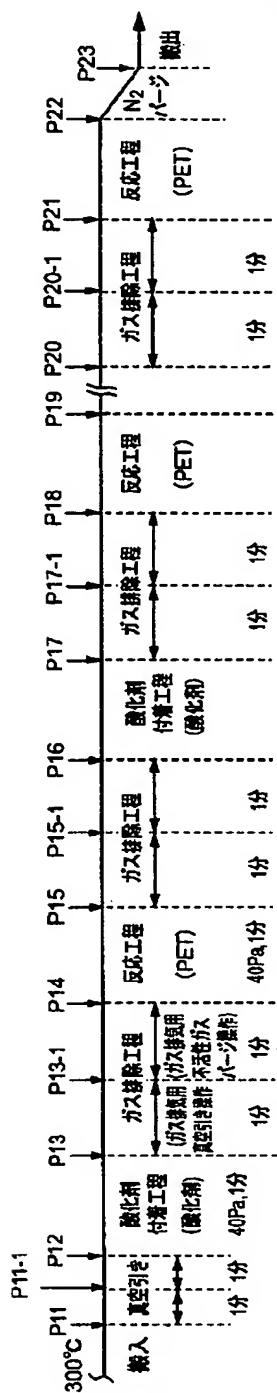


[Drawing 4]



## 第2 实施例

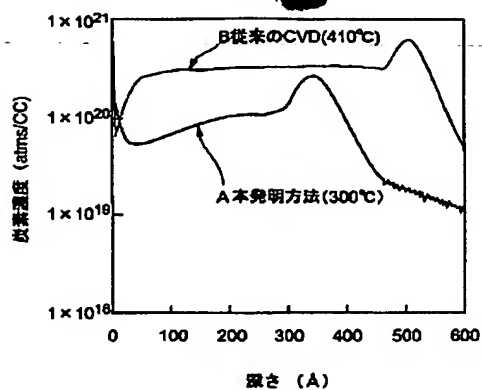
[Drawing 5]



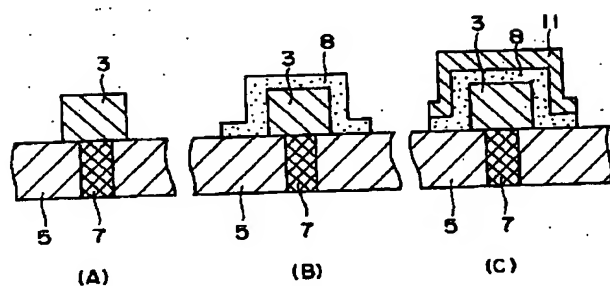
第3実施例

[Drawing 7]

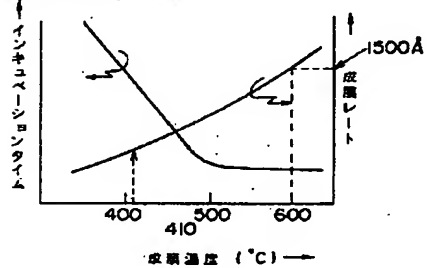




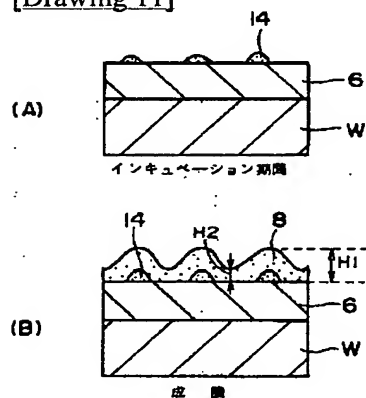
[Drawing 8]



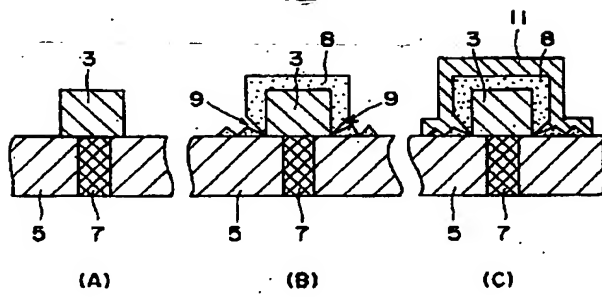
[Drawing 10]



[Drawing 11]



[Drawing 12]



---

[Translation done.]

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-164345

(43)Date of publication of application : 07.06.2002

(51)Int.Cl.

H01L 21/316

C23C 16/40

H01L 21/31

(21)Application number : 2000-361899

(71)Applicant : TOKYO ELECTRON LTD  
TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 28.11.2000

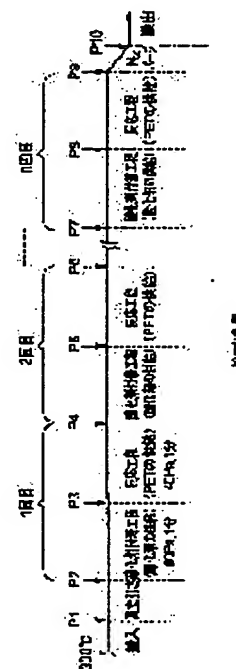
(72)Inventor : INUMIYA SEIJI  
TSUNASHIMA YOSHITAKA  
MOROZUMI YUICHIRO  
SAI TOKIN  
HASEBE KAZUhide

## (54) METHOD OF DEPOSITING FILM

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method of depositing film for precisely forming a tantalum oxidation film having a small thickness that has very high in-plane uniformity of the thickness, very small surface roughness, and moreover satisfactory electrical properties.

**SOLUTION:** In the method of depositing film for forming the tantalum oxidation film on a surface of a treated body W in a treatment chamber 20 using raw material gas and oxidizer gas, an oxidizer applying step, in which the oxidizer gas is applied to a surface of the treated body, and a reaction step, in which the raw material gas is caused to act upon the applied oxidizer gas, so as to form the tantalum oxidation film, are repeated in this order for two or more times. As a result, a tantalum oxidation film with a small thickness that has very high in-plane uniformity of thickness can be formed precisely, with very small surface roughness, and moreover with satisfactory electrical characteristics, even at low temperatures.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.11.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3437830

[Date of registration] 06.06.2003

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of extinction of right]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-164345  
(P2002-164345A)

(43) 公開日 平成14年6月7日 (2002.6.7)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード <sup>*</sup> (参考)
H 0 1 L 21/316		H 0 1 L 21/316	X 4 K 0 3 0
C 2 3 C 16/40		C 2 3 C 16/40	5 F 0 4 5
H 0 1 L 21/31		H 0 1 L 21/31	B 5 F 0 5 8

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2000-361899 (P2000-361899)

(22) 出願日 平成12年11月28日 (2000.11.28)

(71) 出願人 000219967

東京エレクトロン株式会社  
東京都港区赤坂5丁目3番6号

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝  
東京都港区芝浦一丁目1番1号

(72) 発明者 犬宮 誠治

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株  
式会社東芝横浜事業所内

(74) 代理人 100090125

弁理士 浅井 章弘

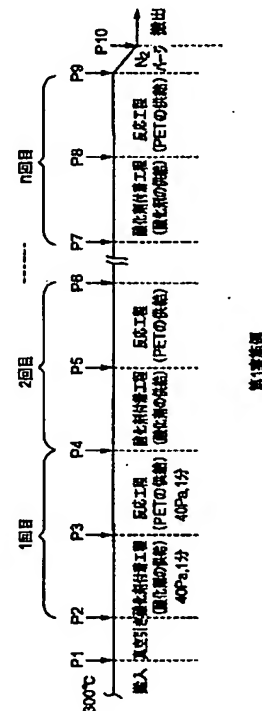
最終頁に続く

## (54) 【発明の名称】 成膜方法

## (57) 【要約】

【課題】 低温でも、膜厚の面内均一性が非常に高く、しかも電気的特性が良好な薄い膜厚のタンタル酸化膜を精度良く形成することができる成膜方法を提供する。

【解決手段】 処理容器20内の被処理体Wの表面に、原料ガスと酸化剤ガスとを用いてタンタル酸化膜を形成する成膜方法において、前記被処理体の表面に前記酸化剤ガスを付着させる酸化剤付着工程と、前記付着された酸化剤ガスに対して前記原料ガスを作用させてタンタル酸化膜を形成する反応工程とをこの順序で複数回繰り返すようにする。これにより、低温でも、膜厚の面内均一性が非常に高く、表面粗さは非常に小さく、しかも電気的特性が良好な薄い膜厚のタンタル酸化膜を精度良く形成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 処理容器内の被処理体の表面に、原料ガスと酸化剤ガスとを用いてタンタル酸化膜を形成する成膜方法において、

前記被処理体の表面に前記酸化剤ガスを付着させる酸化剤付着工程と、前記付着された酸化剤ガスに対して前記原料ガスを作用させてタンタル酸化膜を形成する反応工程とをこの順序で複数回繰り返し行うようにしたことを特徴とする成膜方法。

【請求項 2】 前記酸化剤付着工程と前記反応工程との間に、直前の工程で前記処理容器内へ導入した酸化剤ガスまたは原料ガスを前記処理容器内の気相中から排除するためのガス排除工程を行うようにしたことを特徴とする請求項 1 記載の成膜方法。

【請求項 3】 前記ガス排除工程は、前記処理容器内へのガスの供給を停止しつつ前記処理容器内を真空引きするガス排気用真空引き操作または／及び前記処理容器内へ不活性ガスを導入しつつ真空引きするガス排気用不活性ガスパージ操作よりなることを特徴とする請求項 2 記載の成膜方法。

【請求項 4】 前記酸化剤付着工程と前記反応工程とは実質的に同一圧力下にて行うようにしたことを特徴とする請求項 1 記載の成膜方法。

【請求項 5】 前記酸化剤付着工程と前記ガス排除工程と前記反応工程とは、実質的に同一圧力下にて行うようにしたことを特徴とする請求項 2 記載の成膜方法。

【請求項 6】 前記反応工程は、前記原料ガスが表面反応を主体として反応するような温度範囲にて行うようにしたことを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の成膜方法。

【請求項 7】 前記温度範囲は、150～400℃の範囲内であることを特徴とする請求項 6 記載の成膜方法。

【請求項 8】 前記酸化剤ガスは、 $H_2O$ 、 $H_2O_2$ 、 $O_3$  の内のいずれか 1 つであることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載の成膜方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、タンタル酸化膜を堆積させるための成膜方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】一般に、半導体デバイスを製造するには、半導体ウエハに成膜処理やパターンエッチング処理を繰り返し行なって所望のデバイスを製造するが、中でも成膜技術は、半導体デバイスが高密度化及び高集積化するに伴ってその仕様、すなわちデザインルールが年々厳しくなっており、例えばデバイス中のキャパシタの絶縁膜やゲート絶縁膜のように非常に薄い酸化膜などに対しても更なる薄膜化が要求され、これと同時に更に高い絶縁性が要求されている。

【0003】これらの絶縁膜としては、シリコン酸化膜

やシリコンナイトライド膜等を用いることができるが、最近にあっては、より絶縁特性の良好な材料として、金属酸化膜、例えばタンタル酸化膜 ( $Ta_2O_5$ ) 等が用いられる傾向にある。この金属酸化膜は、薄くても信頼性の高い絶縁性を発揮できる。この金属酸化膜を形成するには、例えばタンタル酸化膜を形成する場合を例にとって説明すると、成膜用の原料として、タンタルの金属アルコキシドであるペンタエトキシタンタル ( $Ta(O C_2H_5)_5$ ) (以下、PETとも称す) を気化装置で気化し、これを供給して半導体ウエハを例えば410℃程度のプロセス温度に維持し、真空雰囲気下でCVD (Chemical Vapor Deposition) によりタンタル酸化膜 ( $Ta_2O_5$ ) を積層させている。

【0004】このタンタル酸化膜をゲート絶縁膜等に用いる時のキャパシタ構造の一例は図9に示すようになされている。すなわち、例えばシリコン基板等よりなる半導体ウエハWの表面に、ソース2とドレイン4が形成されており、このソース2とドレイン4との間の表面に、 $SiO_2$  或いは  $SiON$  または両者の混合物よりなる界面膜6を介して  $Ta_2O_5$  よりなるタンタル酸化膜8をゲート絶縁膜として形成している。そして、このタンタル酸化膜8上に、ゲート電極との化学反応を防止するためのバリアメタル層である例えば  $TiN$  膜10を介して例えばA1 (アルミニウム) やW (タングステン) よりなるゲート電極12を積層して、キャパシタが構成される。上記タンタル酸化膜8の下地の界面膜6は、このタンタル酸化膜8の界面準位密度を所定の範囲内に押さえ込む必要から下層のシリコン面との整合を図るために必要不可欠な膜である。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところで、上記界面膜6上に形成されるタンタル酸化膜8の膜厚は、前述のようにデザインルールがより厳しくなったので、せいぜい100Å程度と非常に薄くなっている。このタンタル酸化膜の成膜レートは、例えば成膜温度が600℃程度のCVD成膜の時には1500Å/min程度の高い成膜レートであるが、上述のように膜厚100Å程度のタンタル酸化膜8を精度良く堆積するためには、CVD成膜温度を例えば410℃程度の低温に落として成膜レートを低くして、100Å程度の膜厚のタンタル酸化膜を精度良く堆積する試みが行なわれている。

【0006】しかしながら、タンタル酸化膜の成膜レートとインキュベーションタイムとの関係は図10に示すように、相反する関係にあり、例えば成膜温度を低くすると、それに対応して成膜レートは低下して膜厚コントロール性は向上するが、逆にインキュベーションタイムは増加する傾向となる。ここでインキュベーションタイムとは、成膜工程の初期において原料ガス (成膜ガス) を流してもウエハ表面に目的とする膜が何ら堆積されな



い期間を指す。この時の成膜状態を図 11 を参照して模式的に示すと、図 11 (A) に示すようにインキュベーション期間においてはウエハ W の界面膜 6 の表面にアモルファス状態の  $Ta_2O_5$  の種 14 が分散した状態で形成され、そして、インキュベーション期間が過ぎると、その種 14 を中心として一気に膜が堆積し初めて、図 11 (B) に示すように、タンタル酸化膜 8 が形成される。この時、形成されたタンタル酸化膜 8 の表面には、上記散在した種 14 の凹凸状態が反映されるため、大きな凹凸面となってしまう。この種 14 の大きさは、インキュベーションタイムに略比例して大きくなるため、410℃程度の低温 CVD でタンタル酸化膜 8 を堆積させる場合には、一層表面の凹凸が大きくなってしまふ。

【0007】このような凹凸が発生すると、タンタル酸化膜 8 の膜厚が厚い部分と薄い部分が発生し、例えば膜厚が厚い部分の膜厚 H1 が 100 Å 程度でも、膜厚が薄い部分の膜厚 H2 が 30 Å 程度になってしまい、この結果、膜厚が薄い部分に大きな電界集中が発生して、設計値よりもはるかに大きなリーク電流が生じてしまう、といった問題があった。また、このような問題は、上記したように、タンタル酸化膜をゲート酸化膜として用いる場合のみならず、例えばタンタル酸化膜をキャパシタ絶縁膜として用いる場合にも生じていた。この点を MIM (Metal Insulator Metal) 構造のキャパシタを例にとりて説明すると、図 12 (A) において、符号 3 はキャパシタの例えばルテニウム (Ru) よりなる下部電極であり、この下部電極 3 は例えば  $SiO_2$  よりなる層間絶縁膜 5 上に形成され、また、下部電極 3 は、例えばタングステンよりなるプラグ 7 を介して、図示しない下層の拡散層等に接続されている。この下部電極 3 の構造としては、例えばドーパドポリシリコン上に反応防止層として  $SiN$  膜等を堆積した構造のものもある。

【0008】そして、図 12 (B) に示すように、このような下部電極 3 や層間絶縁膜 5 上にキャパシタ絶縁膜としてタンタル酸化膜 8 を堆積させると、前述したようなインキュベーションタイムの発生により、下部電極 3 であるルテニウム上での成膜時間遅れは略ゼロ分であるのに対して、層間絶縁膜である  $SiO_2$  上では最大 7 分程度も成膜遅れ時間が発生してしまう。このため、タンタル酸化膜 8 がアイランド状に成長してしまっていた。この成膜遅れ時間により、タンタル酸化膜が部分的に薄くなる場合が生じ、特に、下部電極 3 と層間絶縁膜 5 の境界部分において、絶縁不良部分 9 が発生していた。この場合、図 12 (C) に示すように、この上に例えばルテニウムよりなる上部電極 11 を形成して、両電極 3、11 間に電圧を印加した場合に、上記した絶縁不良部分 9 に電界集中が発生して電気的特性が悪化してしまう、といった問題もあった。

【0009】そこで、本出願人は、上記問題点を解決す

るために、低温でも膜厚の面内均一性が高い薄い膜厚のタンタル酸化膜を精度良く形成することができる成膜方法を先の出願 (特願 2000-080904) にて開示した。この成膜方法では、タンタル酸化膜の CVD 成膜に先立って半導体ウエハの表面に予め酸化剤を付着させ、これに原料ガスを作用させて薄いタンタル酸化膜よりなる界面層を形成するようにしている。

【0010】ところで、上記成膜方法によれば、タンタル酸化膜の膜厚均一性を十分に改善することができたが、その後の検討により、表面粗さ (ラフネス) がやや大きくて、電気的特性に関して不十分な部分が発見されており、上記成膜方法では十分でないことが判明した。本発明は、以上のような問題点に着目し、これを有効に解決すべく創案されたものである。本発明の目的は、低温でも、膜厚の面内均一性が非常に高くして表面粗さは非常に小さく、しかも電気的特性が良好な薄い膜厚のタンタル酸化膜を精度良く形成することができる成膜方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、タンタル酸化膜の成膜方法について鋭意研究した結果、表面反応と気相反応とを伴う CVD 成膜ではなく、プロセス温度を落とすことによって表面反応を主体とする MLD (Molecular Layer Deposition) 成膜を繰り返す行うことによって理想的なタンタル酸化膜を形成することができる、という知見を得ることにより本発明に至ったものである。すなわち、請求項 1 に規定する発明は、処理容器内の被処理体の表面に、原料ガスと酸化剤ガスとを用いてタンタル酸化膜を形成する成膜方法において、前記被処理体の表面に前記酸化剤ガスを付着させる酸化剤付着工程と、前記付着された酸化剤ガスに対して前記原料ガスを作用させてタンタル酸化膜を形成する反応工程とをこの順序で複数回繰り返す行うようにしたものである。

【0012】これにより、気相反応を抑制して表面反応を主体とした反応を生ぜしめて分子レベルの極めて薄い膜を一層ずつ複数層に亘って形成することにより全体のタンタル酸化膜を堆積させるようにしたので、膜厚の面内均一性が非常に高くして表面粗さは非常に小さく、しかも電気的特性が良好な薄い膜厚のタンタル酸化膜を精度良く形成することが可能となる。この場合、例えば請求項 2 に規定するように、前記酸化剤付着工程と前記反応工程との間に、直前の工程で前記処理容器内へ導入した酸化剤ガスまたは原料ガスを前記処理容器内の気相中から排除するためのガス排除工程を行うようにしてもよい。これによれば、酸化剤付着工程と反応工程との間でガス排除工程を行うようにしているので、処理容器内の気相中に滞留する酸化剤ガス、或いは原料ガスを略確実に排除でき、従って、気相反応の発生を略確実に抑制して表面反応を主体とした成膜を行うことができる。

【0013】この場合、請求項3に規定するように、前記ガス排除工程は、前記処理容器内へのガスの供給を停止しつつ前記処理容器内を真空引きするガス排気用真空引き操作または／及び前記処理容器内へ不活性ガスを導入しつつ真空引きするガス排気用不活性ガスパージ操作よりなる。また、例えば請求項4に規定するように、前記酸化剤付着工程と前記反応工程とは実質的に同一圧力下にて行うようにしてもよい。これによれば、処理容器内の圧力を昇降させる必要がないので、成膜処理のスループットを向上させることが可能となる。

【0014】また、同様に、例えば請求項5に規定するように、前記酸化剤付着工程と前記ガス排除工程と前記反応工程とは、実質的に同一圧力下にて行うようにしてもよい。この場合にも、処理容器内の圧力を昇降させる必要がないので、成膜処理のスループットを更に向上させることが可能となる。また、請求項6に規定するように、前記反応工程は、前記原料ガスが表面反応を主体として反応するような温度範囲にて行う。

【0015】請求項7に規定するように、例えば前記温度範囲は、150～400℃の範囲内である。また、例えば請求項8に規定するように、前記酸化剤ガスは、 $H_2O$ 、 $H_2O_2$ 、 $O_3$ の内のいずれか1つである。

#### 【0016】

【発明の実施の形態】以下に、本発明に係る成膜方法の一実施例を添付図面に基づいて詳述する。図1は本発明方法を実施する成膜装置を示す構成図、図2は本発明方法の第1実施例の流れを示すタイムチャート、図3は本発明方法における成膜状態を示す模式図である。図1に示すように、この成膜装置18は、有天井の円筒体状の石英製の処理容器20を有しており、この処理容器20の下端部は開放されて開口部22が形成され、この外周には、接合用のフランジ部24が設けられる。この処理容器20は、内側に加熱手段として加熱ヒータ26を配設した円筒体状の断熱材28により被われており、加熱炉を形成している。

【0017】処理容器20の下部側壁には、原料ガスを導入するための原料ガス導入ノズル（原料ガス供給手段）30と、酸化剤ガスを導入するための酸化剤導入ノズル（酸化剤供給手段）32と、 $N_2$ ガス導入ノズル34とがそれぞれ貫通させて設けられると共に、これらの各ノズル30、32、34は処理容器20の側壁に沿って天井部まで延在されており、天井部より各ガスをそれぞれ流量制御しつつ噴出するようになっている。本発明方法の第1実施例では、原料ガス（成膜ガス）としてPET（ペンタエトキシタンタル： $Ta(OC_2H_5)_5$ ）を用い、酸化剤としては $H_2O$ （水蒸気）を用いる。ここで、上記PETは常温で液体なので、気化器（図示せず）により気化させてガス状態で処理容器20内へ導入する。更に、処理容器20の下部側壁には、処理容器20内の雰囲気ガスを排出するための比較的大口径の

排気口36が形成されており、この排気口36には、排気ポンプを介設した図示しない排気系が接続される。

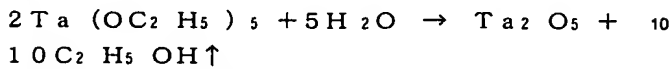
【0018】この処理容器20のフランジ部24の最外周は、例えばステンレス製のベースプレート38により支持されて、処理容器20の全体を保持している。そして、この処理容器20の下端部の開口部22は、例えばボートエレベータのごとき昇降機構40により昇降可能になされた石英製或いはステンレス製のキャップ部42により開閉可能になされている。このキャップ部42上に、半導体ウエハWを所定のピッチで多段に載置した石英製の被処理体支持手段としてウエハボート44が保温筒46を介して載置されており、キャップ部42の昇降によって処理容器20内に対してロード或いはアンロードできるようになっている。

【0019】次に、以上のように構成された成膜装置を用いて行なわれる本発明方法の第1実施例について図2及び図3も参照して説明する。まず、昇降機構40を降下させたアンロード状態において、ウエハボート44に未処理の半導体ウエハWを多段に載置し、昇降機構40を上昇駆動させる。尚、これらの半導体ウエハWには、前工程にて、図9に示すような界面膜6が形成されている。上昇駆動により、キャップ部42は次第に上昇して多数枚、例えば8インチウエハを50～100枚程度を多段に載置したウエハボート44は処理容器20の下端開口部22より内部へ搬入してロードされ、最終的にこの開口部22はキャップ部42により閉じられて、処理容器20内を密閉することになる（図2中の点P1）。

【0020】そして、半導体ウエハWを300℃程度に維持しつつ処理容器20内を真空引きし、所定の圧力、例えば40Pa（0.3 Torr）程度に維持する（点P2）。このように、処理容器20内を所定の圧力まで真空引きしたならば、次に、酸化剤付着工程へ移行する。ここでは、まず、酸化剤として所定量、例えば100sccm程度の水蒸気を酸化剤導入ノズル32から供給し、上記300℃のプロセス温度及び上記40Paのプロセス圧力を維持する。この水蒸気は、例えば $H_2$ ガスを図示しない燃焼室内で $O_2$ ガスにより燃焼させることによって発生させる。この水蒸気の供給により、図3（A）に示すように各半導体ウエハWの界面膜6の表面に非常に細かな水蒸気分子48が一面に略均一に付着することになる（点P3）。このように水蒸気を分子レベルで付着させる酸化剤付着工程は、点P3まで例えば1分程度、好ましくは0.1秒～600秒程度行なう。この時の水蒸気の供給量は10cc～1000cc（気体）程度である。

【0021】このように、酸化剤付着工程が終了したならば（点P3）、水蒸気の供給を停止して、次に、反応工程へ移行する。この反応工程では、不活性ガスとして例えば $N_2$ ガスをキャリアガスとして用いてPETガスを点P4まで所定量供給する。この供給量は0.01c

c ~ 3 c c (液体) 程度である。このとき、ウェハ W の表面には前述したように水蒸気分子 48 が付着しているので、供給された P E T ガスはこの水蒸気分子 48 と接触し、300℃程度の低温でも活性化されて反応が容易になされ、図 3 (B) に示すように 1 分子レベル程度の厚さ (略 1 Å) の第 1 層目のタンタル酸化膜 (T a<sub>2</sub> O<sub>5</sub>) 50 Å が形成される。この時の反応式は以下のように表され、反応によりアルコール (C<sub>2</sub> H<sub>5</sub> O H) が発生する。



【0022】この時のプロセス条件は、キャリアガスとしての N<sub>2</sub> ガスの流量が 1000 s c c m 程度であり、プロセス圧力は直前の酸化剤付着工程と同じ 40 P a 程度である。また、プロセス温度は、具体的には原料ガスである P E T が表面反応を主体として反応するような温度範囲、例えば 150 ~ 400℃ の範囲内に設定し、ここでは上述のように直前の酸化剤付着工程と同じ 300℃ に設定している。このプロセス温度が 400℃ を超えて大きくなると、表面反応ではなく気相反応が主体となる C V D 成膜が発生して後述するように表面粗さが劣化してしまうので好ましくない。また、プロセス温度が 150℃ よりも低くなると、気化状態の P E T が処理容器 20 内へ導入されると直ちに再液化してしまつてこの気化状態を維持することができず、反応を十分に促進させることができない。また、好ましい温度範囲は 200 ~ 400℃ の範囲内である。

【0023】また、上述のように酸化剤付着工程と反応工程のプロセス温度及びプロセス圧力を同じ値に設定することにより、工程を移行する時にプロセス温度の昇降温操作やプロセス圧力の昇降操作を行う必要がないので、その分、スループットを向上させることが可能となる。この反応処理を例えば 2 分程度、好ましくは 10 秒 ~ 60 秒程度行なうことにより、水蒸気分子 48 が略消費尽くされて厚さが 1 Å 程度のタンタル酸化膜 50 Å が形成される。このように、反応工程が終了したならば P E T の供給を停止し (点 P 4)、次に、再度、前述したような酸化剤付着工程 (点 P 2 ~ 点 P 3) と反応工程 (点 P 3 ~ 点 P 4) をこの順序で点 P 4 ~ 点 P 9 に示すように順次繰り返す (図 3 (C) 及び図 3 (D))、第 2 層目のタンタル酸化膜 50 Å 以降を堆積させる。

【0024】このような酸化剤付着工程と反応工程との繰り返しを n 回、例えば目標とする最終の膜厚にもよるが、数回から数 10 回程度行って、図 3 (E) に示すように全体として積層されたタンタル酸化膜を得る。図 3 (E) に示す場合には、上記一連の工程を 5 回繰り返して 5 層のタンタル酸化膜 50 Å ~ 50 E が得られた状態を示している。このようにして、全てのタンタル酸化膜の膜厚のトータルで、目標とする膜厚を得ることに

なる。このようにして、最後のサイクルの反応工程が終了したならば (点 P 9)、ウェハ W を所定のハンドリング温度まで降温させ (点 P 10)、処理容器 20 内からウェハ W をアンロードして搬出させることになる。このように、プロセス温度を 400℃ 以下に維持し、酸化剤付着工程と反応工程とをこの順序で複数回繰り返し行うことにより、表面反応を主体とする反応で分子レベルで一層ずつ極めて薄いタンタル酸化膜を積層させるようにしたので、全体としてのタンタル酸化膜は、厚さが偏ることなく膜厚の面内均一性を高く維持でき、しかも、数 Å ~ 100 Å 程度の非常に薄いタンタル酸化膜を、制御性よく、その表面に凹凸を生ぜしめることなく表面粗さが非常に小さくて、電気的特性が良好なタンタル酸化膜を得ることができる。

【0025】また、上記第 1 実施例における各ガスの流量、プロセス温度、プロセス圧力等は単に一例を示したに過ぎず、これらに限定されないのは勿論である。例えばプロセス圧力に関しては、酸化剤付着工程及び反応工程において、共に 1.3 P a (0.01 T o r r) ~ 665 P a (5 T o r r) 程度の範囲で行うことができる。また、上記第 1 実施例では、酸化剤付着工程において、酸化剤ガスとして水蒸気 (H<sub>2</sub> O) を用いたが、これに限定されず、過酸化水素水 (H<sub>2</sub> O<sub>2</sub>) やオゾン (O<sub>3</sub>) を用いるようにしてもよい。また、上記第 1 実施例においては、酸化剤付着工程と反応工程とを繰り返し行う時にそれぞれ連続して行うようにしているが、これらの両工程間に、直前の工程で上記処理容器 20 内へ導入した酸化剤ガス、或いは P E T ガスを処理容器 20 内の気相中から排除するためのガス排除工程を行うようにしてもよい。

【0026】図 4 はこのような本発明方法の第 2 実施例の流れを示すタイムチャートである。図 2 と図 4 とを比較して明らかなように、この図 4 に示す第 2 実施例においては、図 2 中に示す酸化剤付着工程と反応工程との間及び反応工程と酸化剤付着工程との間に、それぞれガス排除工程を行うようにしている。図 4 中においては、このガス排除工程は、点 P 13 ~ 点 P 14、点 P 15 ~ 点 P 16、点 P 17 ~ 点 P 18 及び点 P 20 ~ 点 P 21 間にて行われている。また、この場合、成膜処理の開始の点 P 11 ~ 点 P 12 で行われる真空引きもガス排除工程として捉えることができる。このガス排除工程では、直前の工程 (点 P 11 ~ 点 P 12 の場合は除く) で処理容器 20 内に導入された酸化剤ガス或いは P E T ガスを気相中から排除するためのものであり、例えば点 P 13 ~ 点 P 14 間で示されるガス排除工程では、この直前の酸化剤付着工程 (点 P 12 ~ 点 P 13) にて処理容器 20 内へ導入されて気相中に残存する水蒸気ガスを排除するものであり、また、点 P 15 ~ 点 P 16 間で示されるガス排除工程は、この直前の反応工程 (点 P 14 ~ 点 P 15) にて処理容器 20 内へ導入されて気相中に残存する

PETガスを排除するものである。

【0027】このガス排除工程における具体的な操作は、処理容器20への全てのガスの供給を停止した状態でこの中を真空引きして処理容器20内をベース圧、例えば0.4Pa(0.003 Torr)まで減圧することによってPETガスや水蒸気を排除するガス排気用真空引き操作や、処理容器20内を真空引きしつつこの処理容器20内にN<sub>2</sub>ガス等の不活性ガスを導入することによってPETガスや水蒸気を排除するガス排気用不活性ガスパージ操作を選択的に行うことができる。この場合、ガス排除工程は、例えば1~2分間程度行えばよい。このように、ガス排除工程を行うことにより、この直前の工程で処理容器20内に導入されて気相中に残存するPETガス、或いは水蒸気を排除するようにしているので、この直後の工程で水蒸気或いはPETガスを処理容器20内に導入した時に、気相中には成膜反応に寄与するガスが残存しないので、表面粗さの悪化の原因となる気相反応が生ずることがなくなり、従って、最終的に得られるタンタル酸化膜の表面粗さを非常に小さく抑制することが可能となる。

【0028】ここで、ガス排除工程としてガス排気用不活性ガスパージ操作を行った場合において、この時の処理容器20内の圧力を、この工程の前後の酸化剤付着工程や反応工程の時の圧力と同一の値、例えば40Paに維持しておけば、全工程に亘って同一圧力値となるので、工程毎に圧力調整を行う必要がなくなり、その分、処理速度が迅速化してスループットを向上させることが可能となる。上記図4に示す第2実施例では、ガス排除工程で、ガス排気用真空引き操作とガス排気用不活性ガスパージ操作の内のいずれか一方の操作を選択的に行うようにしたが、これに限定されず、これらの両操作を連続的に行うようにしてもよい。

【0029】図5はこのような本発明方法の第3実施例の流れを示すタイムチャートである。図4と図5とを比較して明らかなように、この図5に示す第3実施例においては、図4中に示すガス排除工程においてその前半はガス排気用真空引き操作を行い、その後半は圧力復帰(調整)の機能も併せ持たせてガス排気用不活性ガスパージ操作を行っている。図5中においては、ガス排気用真空引き操作は、点P11-点P11-1、点P13-点P13-1、点P15-点P15-1、点P17-点P17-1及び点P20-点P20-1間にて行われている。また、ガス排気用不活性ガスパージ操作は、点P11-1-点P12、点P13-1-点P14、点P15-1-点P16、点P17-1-点P18及び点P20-1-点P21間にて行われている。ここで、ガス排気用真空引き操作とガス排気用不活性ガスパージ操作の各操作は、それぞれ例えば1分間程度行えばよい。このように、ガス排除工程において、ガス排気用真空引き操作とガス排気用不活性ガスパージ操作とを連続的に行う

ようにすれば、処理容器20内の気相中には成膜反応に寄与するガスが略完全に存在しなくなるので、従って、最終的に得られるタンタル酸化膜の表面粗さを一層非常に小さく抑制することが可能となる。

【0030】次に、本発明方法のMLD成膜と従来のCVD成膜(先の特願2000-80904にて開示した方法を含む)によって得られたタンタル酸化膜の表面粗さの評価と、膜中の炭素濃度の評価を行ったので、その評価結果について説明する。図6は温度が410℃にてCVD成膜を行った時(特願2000-80904に開示した方法を含む)と、温度が200℃及び300℃にてそれぞれ本発明のMLD成膜を行った時のそれぞれの膜の表面粗さを表すグラフである。尚、形成した膜厚は、すべて実質的に同じ厚さである。図6に示すグラフ中、結果A及び結果Bはそれぞれ図5に示す本発明の第3実施例の方法で成膜を行った時の結果を示し、結果Aは全体のプロセス温度を200℃に維持して100回繰り返した場合、結果Bは全体のプロセス温度を300℃に維持して50回繰り返した場合をそれぞれ示している。また、結果Cは先の出願(特願2000-80904)に開示した方法で成膜した場合を示しており、プロセス温度は410℃である。更に、結果Dは従来の一般的なCVDにより成膜した場合を示しており、プロセス温度は410℃である。

【0031】このグラフから明らかなように、表面粗に関して、本発明方法の結果A、Bはそれぞれ1.2Å及び1.5Åを示しており、本発明方法の場合にはCVD成膜による結果Dの4.5Å及び先の出願の方法による結果Cの2Åよりも表面粗さがかなり小さくなっており、良好な結果を得られることが判明した。尚、本発明方法において、プロセス温度が200℃の場合の膜厚の成長レートは、1回当たり0.5Å程度であり、300℃の場合は1.0Å程度であった。また、図7は温度が410℃にてCVD成膜を行った時と本発明のMLD成膜を行った時のそれぞれの膜中の炭素濃度を示すグラフである。図7に示すグラフ中、特性Aは図5に示す本発明の第3実施例の方法で成膜を行った時の結果(プロセス温度は300℃)を示し、特性Bは従来の一般的なCVD成膜を行った時の結果(プロセス温度は410℃)を示す。

【0032】このグラフから明らかなように、今後タンタル酸化膜の使用態様で予定される少なくとも厚さ50Åまでは、特性Bよりも本発明の特性Aの方が炭素濃度の値が十分に小さくなっており、これにより電気的特性が本発明方法による膜の方がかなり優れていることが判明した。尚、以上の各本実施例では、反応工程において、PETガスと共にキャリアガスとしてN<sub>2</sub>ガスを用いたが、他の不活性ガス、例えばHe、Ne、Arガスを用いてもよい。また、原料ガスとしてはPETガスに限定されず、タンタルを含んだ他の原料ガスを用いても

よい。

【0033】また、上記各実施例では、半導体ウエハの表面にタンタル酸化膜を堆積させる場合を例にとりて説明したが、他の例として具体的には、図8にも示すように、例えばMIM構造のキャパシタのキャパシタ絶縁膜としてタンタル酸化膜8を堆積させる場合にも本発明方法を適用することができる。すなわち、図8(A)に示すようにSiO<sub>2</sub>等よりなる層間絶縁膜5上に形成された例えばルテニウムよりなる下部電極3に対して、図8(B)に示すようにキャパシタ絶縁膜としてタンタル酸化膜8を形成する際に、前述したような同じ温度、圧力等のプロセス条件で本発明方法を用いる。これにより、インキュベーションタイムが解消されて下部電極3上と層間絶縁膜5上に同等の厚さのタンタル酸化膜8を堆積させることができるのみならず、電気特性が良好で、しかも表面粗さも非常に小さなタンタル酸化膜を得ることができる。従って、図8(C)に示すように、この上層に上部電極11を堆積して両電極3、11間に電圧を印加しても、先に図12において説明した場合と異なって絶縁不良部分9(図12参照)が発生していないので、その電気的特性を高く維持することが可能となる。尚、このキャパシタはMIM構造であるが、これに限定されず、例えばMIS(Metal Insulator Semiconductor)構造のキャパシタにも適用することができる。

【0034】また、ここでは、単管構造で、一度に多数枚の半導体ウエハに対して処理を行なうことができる、バッチ式の成膜装置を例にとりて説明したが、これに限定されず、2重管構造のバッチ式の成膜装置や半導体ウエハを1枚ずつ処理する、いわゆる枚葉式の成膜装置にも本発明を適用できるのは勿論である。更に、被処理体としては、半導体ウエハに限定されず、LCD基板、ガラス基板等にも本発明を適用できるのは勿論である。

#### 【0035】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の成膜方法によれば、次のように優れた作用効果を発揮することができる。請求項1、3、5、6、7、8に規定する発明によれば、気相反応を抑制して表面反応を主体とした反応を生ぜしめて分子レベルの極めて薄い膜を一層ずつ複数層に亘って形成することにより全体のタンタル酸化膜を堆積させるようにしたので、膜厚の面内均一性が非常に高く表面粗さは非常に小さく、しかも電気的特性が良好な薄い膜厚のタンタル酸化膜を精度良く形成することができる。請求項2に規定する発明によれば、酸化剤付着工程と反応工程との間でガス排除工程を行うようにしているので、処理容器内の気相中に滞留する酸化剤ガス、或いは原料ガスを略確実に排除でき、従って、気相反応の発生を略確実に抑制して表面反応を主体とした成

膜を行うことができる。請求項4に規定する発明によれば、処理容器内の圧力を昇降させる必要がないので、成膜処理のスループットを向上させることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明方法を実施する成膜装置を示す構成図である。

【図2】本発明方法の第1実施例の流れを示すタイムチャートである。

【図3】本発明方法における成膜状態を示す模式図である。

【図4】本発明方法の第2実施例の流れを示すタイムチャートである。

【図5】本発明方法の第3実施例の流れを示すタイムチャートである。

【図6】温度410℃にてCVD成膜を行った時と、温度200℃及び300℃にてそれぞれ本発明のMLD成膜を行った時のそれぞれの膜の表面粗さを表すグラフである。

【図7】温度410℃にてCVD成膜を行った時と本発明のMLD成膜を行った時のそれぞれの膜中の炭素濃度を表すグラフである。

【図8】MIM構造のキャパシタのキャパシタ絶縁膜としてタンタル酸化膜を堆積させる場合について説明するための図である。

【図9】タンタル酸化膜をゲート絶縁膜等に用いた時のキャパシタ構造の一例を示す断面図である。

【図10】タンタル酸化膜の成膜レートとインキュベーションタイムとの関係を示すグラフである。

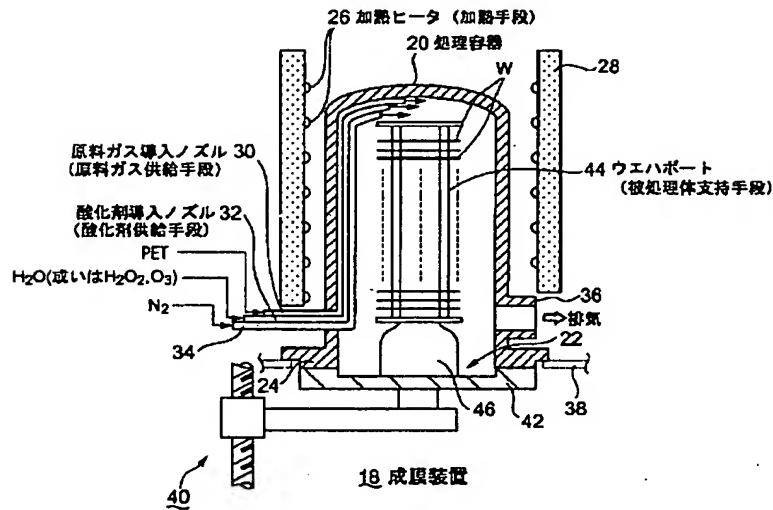
【図11】インキュベーションタイムの時の成膜状態を示す模式図である。

【図12】MIM(Metal Insulator Metal)構造のキャパシタの絶縁膜について説明するための図である。

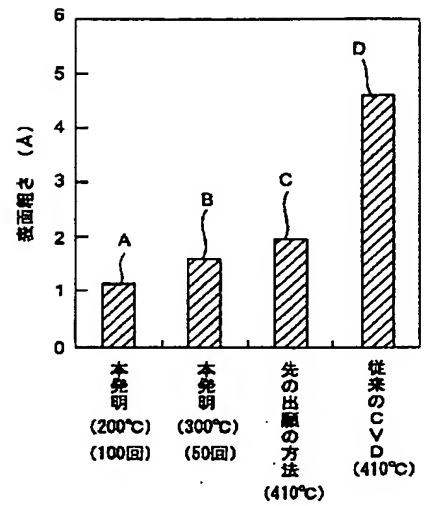
#### 【符号の説明】

- 2 ソース
- 4 ドレイン
- 8 タンタル酸化膜
- 10 TiN膜
- 12 ゲート電極
- 20 処理容器
- 26 加熱ヒータ(加熱手段)
- 30 原料ガス導入ノズル(原料ガス供給手段)
- 32 酸化剤導入ノズル(酸化剤供給手段)
- 34 酸素導入ノズル
- 44 ウエハポート
- 48 水蒸気ガス
- 50A~50D タンタル酸化膜
- W 半導体ウエハ(被処理体)

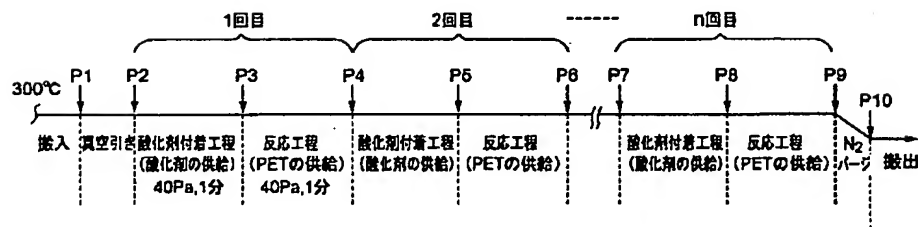
【図1】



【図6】

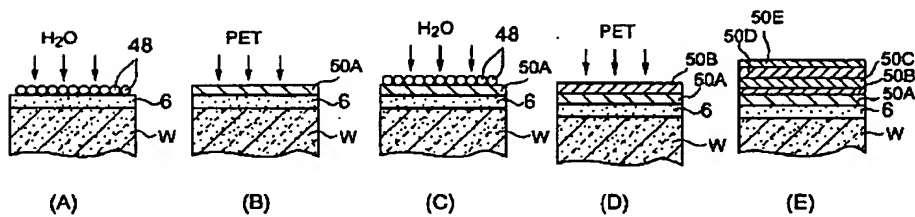


【図2】

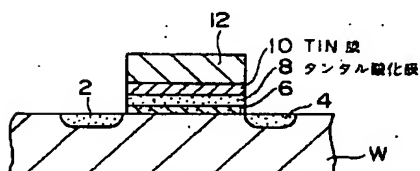


第1実施例

【図3】

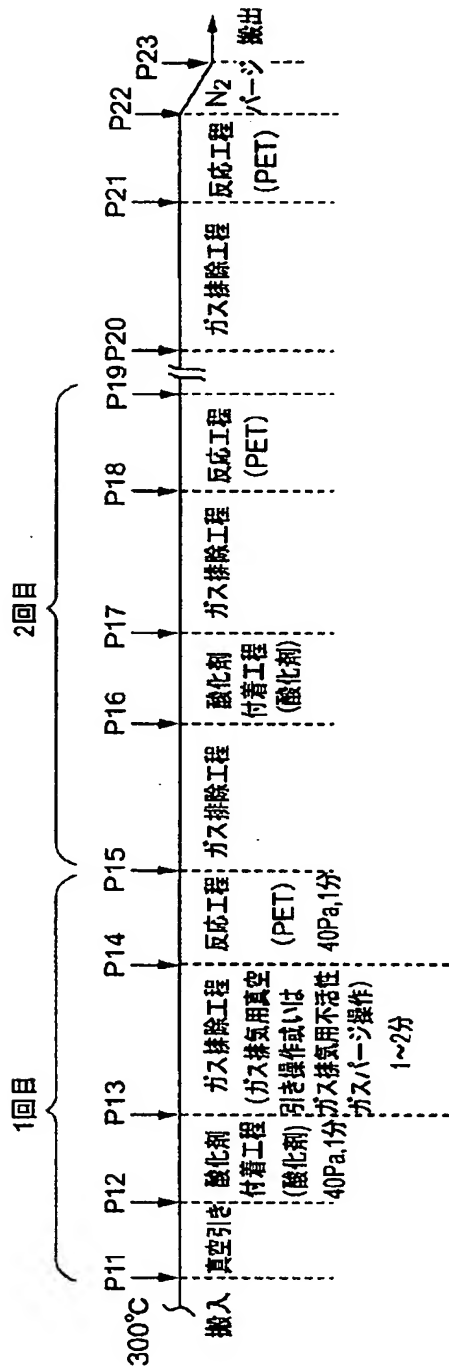


【図9】



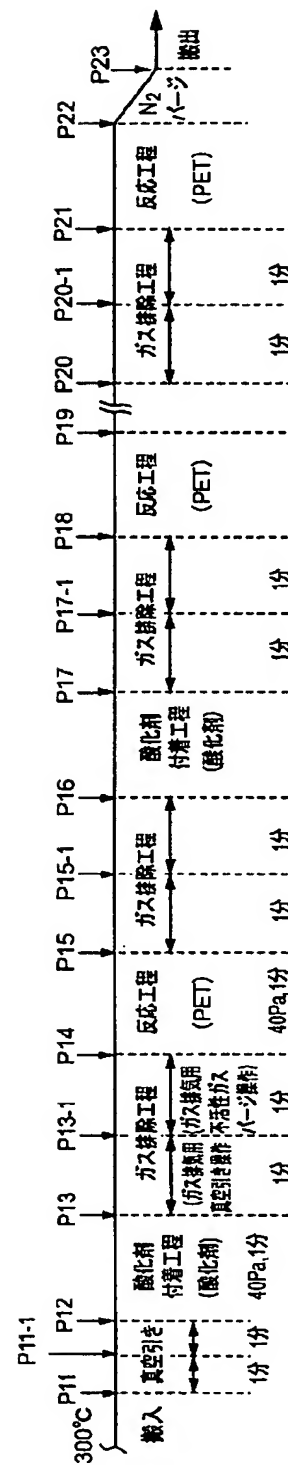


【図4】



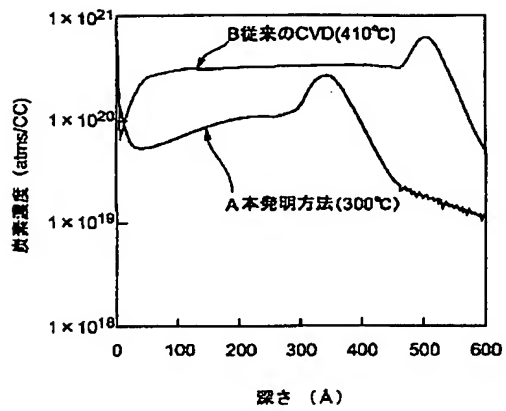
第2実施例

【図5】

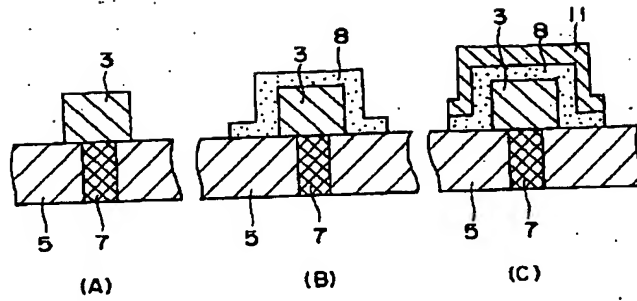


第3実施例

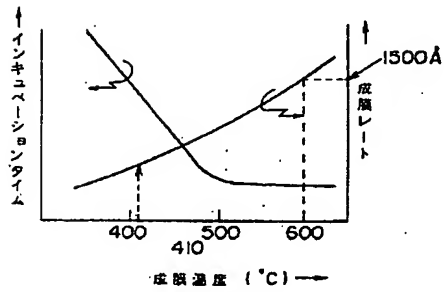
【図7】



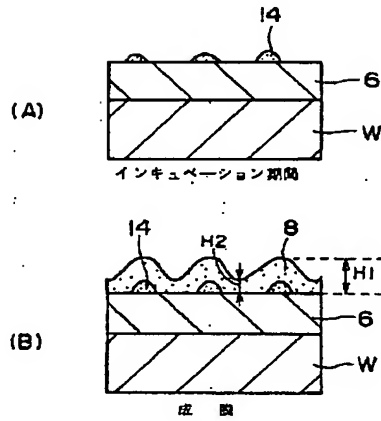
【図8】



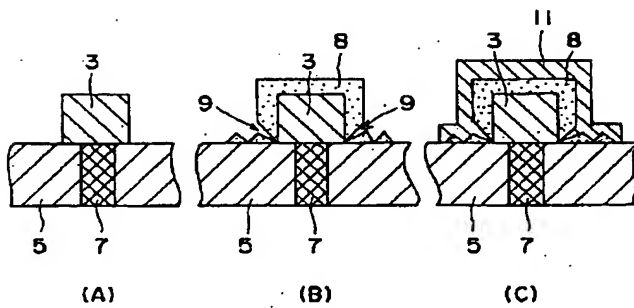
【図10】



【図11】



【図12】



## フロントページの続き

(72)発明者 網島 祥隆  
神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株  
式会社東芝横浜事業所内  
(72)発明者 両角 友一朗  
山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢650番地 東京  
エレクトロン山梨株式会社内  
(72)発明者 崔 東均  
山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢650番地 東京  
エレクトロン山梨株式会社内

(72)発明者 長谷部 一秀  
山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢650番地 東京  
エレクトロン山梨株式会社内  
F ターム(参考) 4K030 AA11 AA14 AA18 BA42 CA04  
EA01 FA10 JA10 LA15  
5F045 AA03 AA15 AB31 AC07 AD06  
AD07 AE19 BB02 BB16 DC61  
DP19 EE02 EE14 EE18 EE19  
EF02 EG05 EK06 EM10 EN05  
5F058 BC03 BD05 BF29 BF54 BF62  
BF63 BG02